

Caracterización y evolución de los fluidos diagenéticos que afectaron a los carbonatos del Aptiense superior del noroeste de la cuenca Vasco-Cantábrica (Fm. Reocín)

Characterization and evolution of diagenetic fluids of the Late Aptian platform carbonates of the northwestern Basque-Cantabrian basin (Reocín Fm)

I. López-Cilla¹, I. Rosales², M. Gasparrini³ y J. Martín-Chivelet⁴

1 Dpto. Infraestructura Geocientífica y Servicios, Instituto Geológico y Minero de España, 28760 Tres Cantos, Madrid. i.lopez@igme.es

2 Dpto. Investigación en Recursos Geológicos, Instituto Geológico y Minero de España, 28760 Tres Cantos, Madrid. i.rosales@igme.es

3 Georessources Departement, IFP Energies Nouvelles, 92852, Rueil-Malmaison, Francia. marta.gasparrini@ifpen.fr

4 Dpto. Estratigrafía, Facultad de Ciencias Geológicas, Univ. Complutense, 28040 Madrid. martinch@ucm.es

Resumen: El estudio combinado de microtermometría de inclusiones fluidas, geoquímica isotópica y petrología de las múltiples fases de dolomitización y cementación de calcita y dolomita que afectan a la Formación Reocín (Aptiense superior, noroeste de la cuenca Vasco-Cantábrica), ha permitido reconstruir la evolución de los fluidos durante la diagénesis de enterramiento y posterior exhumación orogénica de la cuenca. Durante la diagénesis temprana tuvo lugar la primera fase de dolomita (D1) y de cementos de calcita (C1, C2), a partir de fluidos meteóricos evolucionados o mezcla de fluidos. El segundo evento importante de flujo de fluidos durante el enterramiento dio lugar a la formación de dolomía de reemplazamiento (D2) y de recristalización (D3) y a cementos *saddle* de dolomita (D4, D5), que muestran un amplio rango de salinidades y temperaturas de nucleación relativamente bajas, lo que sugiere la interacción de fluidos que varían entre aguas marinas evolucionadas hasta salmueras altamente evaporadas. Este evento estuvo relacionado con la precipitación de sulfuros (mineralizaciones de Zn-Pb). El tercer evento de fluidos causó la precipitación de calcita (C3) que muestra muy bajas salinidades y las temperaturas de entrapamiento más altas, lo que sugiere precipitación a partir de la circulación de un fluido meteórico calentado en profundidad. La última fase diagenética está relacionada con un fluido frío, no-salino y oxidante, que causó la precipitación de calcita (C4), recristalización de la dolomita a calcita (dedolomita) y oxi-hidróxidos de Fe.

Palabras clave: Dolomitización, flujo de fluidos, isótopos estables, isótopos de Sr, inclusiones fluidas.

Abstract: Combined microthermometry of fluid inclusions, isotope geochemistry ($\square^{18}\text{O}$, $\square^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and petrography of multiple phases of replacive dolomite and calcite and dolomite cements from the Upper Aptian Reocín Formation (northwestern Basque-Cantabrian basin) has allowed to reconstruct the fluid evolution during burial diagenesis and subsequent orogenic uplift of the basin. The oldest replacive dolomite (D1) and calcite cements (C1, C2) occurred during early stages of diagenesis under evolved meteoric or mixed fluids. The second important fluid event occurred during intermediate-late burial. It was accompanied by pervasive dolomitization (D2), dolomite recrystallization (D3) and saddle dolomite cements (D4, D5), which exhibit a wide range of salinities and relatively low trapping temperatures, suggesting the interaction of fluids ranging from evolved sea-water to evaporated brines. This event was accompanied by sulfide precipitation (Zn-Pb deposits). The third fluid event was accompanied by precipitation of calcite (C3) that displays very low salinities and the highest trapping temperatures, suggesting precipitation from a hot, deep-circulating meteoric fluid. Finally, the last diagenetic stage was caused by a cool, non-saline and oxidizing fluid. This fluid precipitated calcite (C4), recrystallized dolomite to calcite (dedolomite) and formed Fe-oxyhydroxides.

Key words: Dolomitization, fluid flow, stable isotopes, Sr isotopes, fluid inclusions.

INTRODUCCIÓN

Este estudio se centra en la evolución diagenética de las calizas del Aptiense superior (Fm. Reocín) del sector noroccidental de la cuenca Vasco-Cantábrica. Esta unidad se caracteriza por presentar grandes masas estratoligadas de dolomías hidrotermales porosas, que se extienden decenas de kilómetros y que presentan gran interés económico, pues constituyen la mejor roca

almacén regional y alojan importantes mineralizaciones de Zn-Pb (ej. Velasco et al., 2003).

Aunque los cuerpos estratoligados de dolomías hidrotermales están siendo intensamente investigados en los últimos años como reservorios subterráneos (ej. hidrocarburos), existe aún un debate abierto sobre su génesis, controles y distribución, debido en parte, al escaso estudio de análogos de afloramiento.

En este trabajo se combinan los resultados de estudios diagenéticos previos, petrográficos y geoquímicos, de la Fm. Reocín (López-Cilla et al., 2009, 2012, 2013) junto con nuevos resultados de estudios de microtermometría de inclusiones fluidas con el fin de caracterizar la naturaleza y origen de los fluidos diagenéticos involucrados, así como conocer su evolución termodinámica durante el enterramiento y posterior exhumación durante la inversión de la cuenca.

CONTEXTO GEOLÓGICO

Paleogeográficamente, la zona de estudio constituye el margen noroccidental de la cuenca Vasco-Cantábrica, cuya génesis se encuentra ligada a la apertura cretácica del Golfo de Vizcaya y del Atlántico Norte. En esta zona, los materiales cretácicos aparecen relativamente adelgazados con respecto a otras áreas de la cuenca Vasco-Cantábrica. La Formación Reocín (Aptiense superior; 70–366 m) del noroeste de Cantabria, esta constituida por una sucesión de calizas de plataforma somera afectadas por dolomitización hidrotermal que se extienden por decenas de kilómetros, concentrándose preferencialmente en su parte central, aunque ocasionalmente puede afectar a toda la unidad.

METODOLOGÍA

Se prepararon 11 láminas delgadas doblemente pulidas (100–200 μm) para el estudio de inclusiones fluidas. Estos estudios se realizaron en los laboratorios del IFP-Energies Nouvelles (Francia) empleando una estación de calentamiento-enfriamiento Linkam MDS 600 acoplada a un microscopio petrográfico NIKON ECLIPSE LV100. La estación fue calibrada a $-56,6$ (CO_2), $-20,9$ ($\text{NaCl-H}_2\text{O}$), $0,1$ (H_2O) y $374,0^\circ\text{C}$ (H_2O) empleando inclusiones fluidas sintéticas estandarizadas y a 135°C mediante el estándar químico HOCK 11/87. El error es de $\pm 1,5^\circ\text{C}$ para las temperaturas positivas (Th) y de $\pm 0,2^\circ\text{C}$ para las medidas negativas (Tmf).

Se realizaron medidas de temperatura de homogeneización (Th) en más de 400 inclusiones primarias bifásicas de entre 10 y 20 μm mediante la técnica de “cycling”, descrita por Goldstein y Reynolds (1994). Las medidas de temperaturas de fusión final (Tmf) para la determinación de salinidades se realizaron solo cuando fue posible, ya que el pequeño tamaño que presentan por lo general las inclusiones fluidas dificulta su observación. Además, la metaestabilidad en la nucleación de la burbuja de gas tras la homogeneización en algunas fases diagenéticas y la no presencia de burbuja gaseosa en otras, hizo necesario inducir la creación de burbujas mediante procedimientos térmicos. Las salinidades de los fluidos fue calculada de acuerdo con el sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ (Bodnar, 1993).

RESULTADOS

Petrografía y geoquímica isotópica

La secuencia paragenética está constituida por múltiples fases de dolomitización y precipitación de cementos de calcita y dolomita y otros productos diagenéticos (Fig. 1) (López-Cilla et al., 2009, 2012, 2013). Esta secuencia de eventos diagenéticos se ha agrupado en 3 etapas principales: pre-dolomitización, dolomitización y post-dolomitización (Fig. 1). La etapa pre-dolomitización se produjo durante el enterramiento somero. En ella tiene lugar la formación de dolomita D1 (microcristalina e idiotópica) y los primeros cementos de calcita (C1 y C2). Durante la etapa de dolomitización (fase de enterramiento) se han reconocido 2 fases de formación de dolomía tanto de reemplazamiento (D2, idiotópica) como de recristalización (D3, sub-idiotópica) junto con cementación de al menos dos fases de dolomita *saddle* (D4 y D5). Por último, durante la etapa de post-dolomitización se han reconocido 2 fases de cementación tardía de calcita (C3 y C4), formadas respectivamente en condiciones de enterramiento profundo (C3) y meteórica (C4) durante la inversión tectónica de la cuenca (López-Cilla et al., 2012).

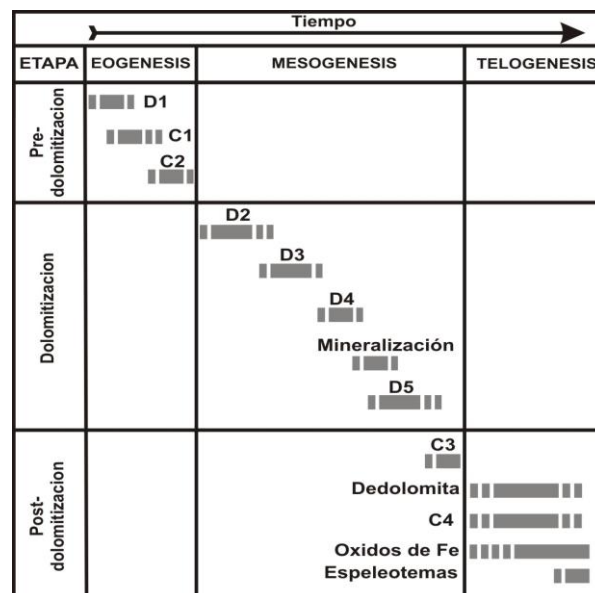


FIGURA 1. Secuencia paragenética resumida.

Los datos de isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$; Fig. 2) muestran una tendencia progresivamente más negativa de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (desde $-5,45\text{‰}$ a $-16,44\text{‰}$ PDB) para las fases dolomíticas D2 a D5 y los cementos de calcita C3, mientras que presentan valores positivos para el $\delta^{13}\text{C}$ (de $0,16\text{‰}$ a $4,68\text{‰}$ PDB). Por el contrario, la calcita C4 muestra valores negativos tanto para el $\delta^{18}\text{O}$ como para el $\delta^{13}\text{C}$. Los valores de isótopos de Sr (Fig. 3) de las fases dolomíticas D2 a D5 presentan ratios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que varían de $0,70754$ a $0,70887$, mientras que los cementos de calcita C3 muestran valores algo más radiogénicos ($0,70941$ – $0,70992$). Por último, la calcita C4 presentan también valores radiogénicos en el orden de los anteriores ($0,70795$ – $0,70937$).

Inclusiones fluidas

Aunque todas las fases diagenéticas reconocidas desarrollan inclusiones fluidas, solo se han podido estudiar aquellas que muestran inclusiones fluidas óptimas para su estudio microtermométrico. Estas son la dolomía de reemplazamiento D2, la dolomía de recristalización D3, las fases de dolomita *saddle* D4 y D5 y las fases de calcita C3 y C4.

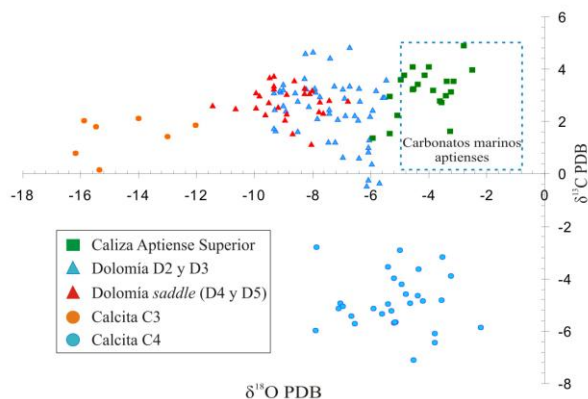


FIGURA 2. Valores isotópicos de C y O de las diferentes fases de calcita y dolomita.

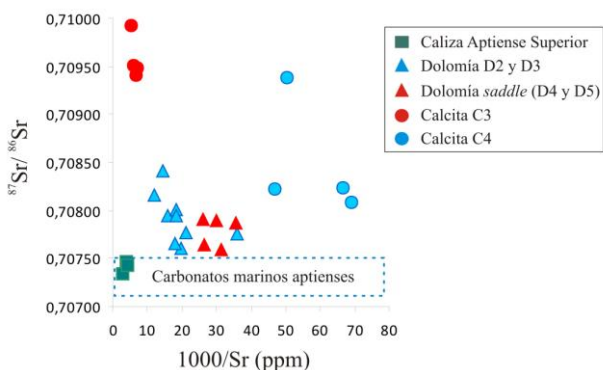


FIGURA 3. Distribución de los valores isotópicos de Sr.

Los estudios se han realizado sobre inclusiones primarias que muestran una composición exclusivamente acuosa para los fluidos atrapados, siendo por lo general bifásicas, aunque acompañadas por una proporción variable de inclusiones monofásicas según la fase diagenética (a excepción de la calcita C4 que son exclusivamente monofásicas), y con un volumen de gas de entre el 5 y 15% del volumen total de la inclusión. Los resultados de los análisis de microtermometría de inclusiones fluidas aparecen resumidos en los histogramas de la figura 4. La dolomía de reemplazamiento D2 presenta una Th de entre 51,5 y 108,5°C y salinidades de entre 1,1 a 5,6% eq. en peso de NaCl. La dolomía de recristalización D3 muestra valores de Th que varían de 55 a 108,5°C y salinidades entre 16,2 a 20,5% eq. en peso de NaCl. La dolomita *saddle* (fases D4 y D5) muestra valores de Th que varían entre 66,5 y 105°C y salinidades distribuidas en dos poblaciones, la primera de 0,9 y 9,3% eq. en

peso de NaCl y la segunda de 17,3 a 21,1% eq. en peso de NaCl. Las Th de la calcita de enterramiento C3 varían entre 57,5 y 123,5°C, mientras que las salinidades se mueven en un estrecho margen entre 0,3 y 1,4% eq. en peso de NaCl. La ausencia de burbujas de vapor en las inclusiones fluidas de la calcita meteórica C4 ha hecho imposible el cálculo de las Th. La medida de las salinidades para esta fase diagenética sitúa todos los valores en una salinidad del 0,4% eq. en peso de NaCl.

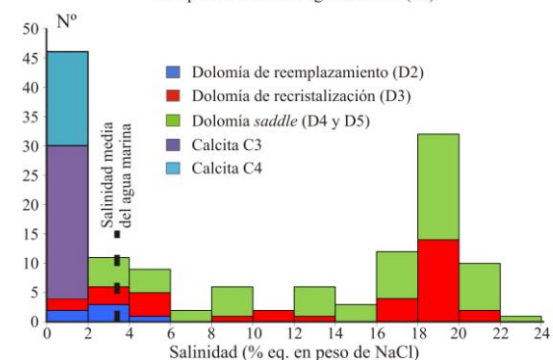
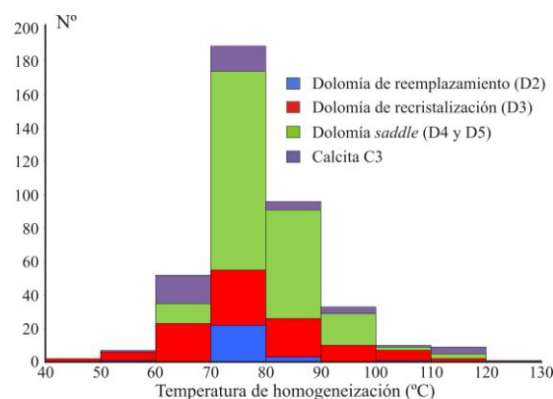


FIGURA 4. Valores de las temperaturas de homogeneización (arriba) y salinidades (abajo).

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La integración de los estudios petrográficos, isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) y microtermométricos ha permitido caracterizar la sucesión de fluidos diagenéticos que afectaron e interactuaron con las calizas del Aptiense superior del sector noroccidental de la cuenca Vasco-Cantábrica dando lugar a una historia diagenética compleja de múltiples fases de dolomitización y precipitación de cementos de calcita y dolomita.

La primera fase de dolomita (D1) y los primeros cementos de calcita (C1 y C2) son volumétricamente minoritarios. Aunque se carece de información isotópica y microtermométrica de ellos, sus características petrográficas sugieren precipitación durante el enterramiento somero, posiblemente bajo la influencia de fluidos meteóricos o mezcla de fluidos. Las composiciones de isótopos estables de las 4 fases de dolomita de reemplazamiento, recristalización y cementación *saddle* (D2 a D5) sugieren un rango de

precipitación que varía desde fluidos superficiales a una génesis cada vez más profunda, con alto grado de interacción fluido-roca. Todas estas fases dolomíticas presentan valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más radiogénicos que los carbonatos precipitados en las aguas marinas del Cretácico, lo que sugiere una prolongada interacción de los fluidos de poro con Sr exógeno, procedente de fluidos meteóricos o cuencales que hayan interactuado con materiales terrígenos más radiogénicos. Los resultados de microtermometría de inclusiones fluidas sugieren fluidos diagenéticos de relativamente baja temperatura, del orden de 70-80°C, para las fases dolomíticas D2 a D5, similares a las reportadas por Bustillo y Ordoñez (1995) y Grandia et al. (2003) para las mineralizaciones asociadas a estas dolomías, pero que contrastan con las temperaturas claramente superiores (75 a 240°C) reportadas para cuerpos dolomíticos similares en zonas más orientales de la cuenca Vasco-Cantábrica (ej. Dewit et al., 2014). La gran variedad de salinidades reportadas para las fases dolomíticas sugieren una diagénesis compleja con la interacción de varios flujos de diversa procedencia. Mientras que los valores de salinidad de la dolomía de reemplazamiento D2 (1,1 a 5,6% eq. en peso de NaCl) sugiere una procedencia de aguas marinas evolucionadas, los valores mayores del resto de fases dolomíticas (D3 a D5) sugieren un amplio rango que va desde aguas marinas a salmueras altamente evaporadas (0,9 a 21,1% eq. en peso de NaCl). Las inclusiones fluidas de todas las fases de dolomía son menos salinas que aquellas que típicamente se obtienen en las proximidades de domos salinos, descartándose por tanto la interacción de los fluidos dolomitizantes con las sales del Keuper. Además los análisis de Cl/Br aportados por Grandia et al. (2003) muestran valores intermedios entre agua marina y salmueras altamente evaporadas, sin evidencias de disolución de halita.

Los cementos de calcita C3 presentan los valores más negativos para el $\delta^{18}\text{O}$ lo que sugiere una génesis tardía y profunda. Sus valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son altamente radiogénicos, sugiriendo la existencia de un flujo de fluidos muy rico en Sr radiogénico, que podría proceder bien de la transformación mineralógica de minerales de la arcilla de formaciones terrígenas la propia cuenca, o bien de aguas meteóricas que hayan interactuado con materiales detríticos. Los valores de salinidad tan bajos que presentan (0,3 y 1,4% eq. en peso de NaCl) así como su temperatura de nucleación (57,5 a 123,5°C) son coherentes con fluidos meteóricos recalentados durante su infiltración en profundidad.

Por último, las características petrográficas de la calcita C4 y sus valores negativos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\square^{13}\text{C}$ sugieren un origen telogénico asociado a la circulación de aguas meteóricas. Los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son también compatibles con fluidos meteóricos. Los bajos valores de salinidad (0,4% eq. en peso de NaCl) confirman el origen meteórico de los fluidos responsables de estos cementos. La ausencia de burbujas de vapor en todas las inclusiones de esta fase

indica temperaturas de nucleación menores de 50–60°C (Goldstein y Reynolds, 1994) indicando precipitación a partir de fluidos de relativa baja temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Estudio financiado por el programa FPU del Ministerio de Educación (ILC) y por el proyecto de investigación CGL2014-53548-P del MINECO. La revisión de la Dra. M^a Esther Sanz Montero ha contribuido a la mejora del artículo.

REFERENCIAS

- Bodnar, R.J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 683-684.
- Bustillo, M. y Ordoñez, S. (1995): Lower Cretaceous Pb-Zn ores of Cantabria, northern Spain: New considerations based on petrological and geochemical evidence. *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, 104: 55-65.
- Dewit, J., Foubert, A., El Desouky, H.A., Muchez, Ph., Hunt, D., Vanhaecke, F. y Swennen, R. (2014): Characteristics, genesis and parameters controlling the development of a large stratabound HTD body at Matienzo (Ramales Platform, Basque-Cantabrian Basin, northern Spain). *Marine and Petroleum Geology*, 55: 6-25.
- Goldstein, R.H. y Reynolds, T.J. (1994): Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *Society for Sedimentary Geology Short Course*, 31: 199 p.
- Grandia, F., Canal, A., Cardellach, E., Banks, D.A. y Perona, J. (2003): Origin of ore-forming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Economic Geology*, 98: 1397-1411.
- López-Cilla, I., Rosales, I., Najarro, M., Martín-Chivelet, J., Velasco, F. y Tornos, F. (2009): Etapas de formación de dolomías masivas del entorno de La Florida-El Soplao, Cantabria. *Geogaceta*, 47: 65–68.
- López-Cilla, I., Rosales, I. y Najarro, M. (2012): Diagenesis in Lower Cretaceous platform carbonates of northern Spain (NW Cantabria): An example of multistage dolomitization and calcite cementation. *GEOFLUIDS VII International Conference, Proceedings*. IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison, France: 205-208.
- López-Cilla, I., Rosales, I., y Martín-Chivelet, J. (2013): Caracterización petrográfica y geoquímica de las dolomías de la Formación Reocín en el entorno de El Soplao. En: *Avances en la investigación geológica de la Cueva El Soplao y su entorno* (Rosales, I., Ed.). Serie Informes Técnicos, IGME, 7: 67-95.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seebold, I. y Leach, D. (2003): Geology and geochemistry of the Reocín zinc-lead deposit, Basque-Cantabrian basin, northern Spain. *Economic Geology*, 98: 1371-1396.